



(10) **DE 10 2016 011 733 A1** 2017.06.22

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 011 733.8**

(22) Anmeldetag: **26.09.2016**

(43) Offenlegungstag: **22.06.2017**

(51) Int Cl.: **B01D 53/94** (2006.01)

F01N 3/035 (2006.01)

B01J 23/76 (2006.01)

B01J 21/10 (2006.01)

(66) Innere Priorität:

10 2015 016 309.4 **16.12.2015**

(72) Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

(71) Anmelder:

Alphakat GmbH, 96155 Buttenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Drei-Wege-Katalysator für Dieselmotoren zur katalytischen Reduktion von Stickoxiden und unverbrannten Abgasbestandteilen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung schließt die Lücke für die Dieselmotoren, daß diese auch katalytisch entstickt werden können ohne Einspritzung ammoniakhaltiger Lösungen. Dieses gelingt durch die Einführung von Verbrennungsbeschleunigungsreaktoren und die Verwendung von selektiv wirkenden Spinellen, die die Stickoxide zu Stickstoff reduzieren ohne den Restsauerstoff anzugreifen. Damit ist der Dieselmotor umwandelbar in ein hoch effektiven und sauberen Motor, der im Gegensatz zum Benzinmotor um 25% weniger CO₂ bei gleicher Leistung emittiert.

Beschreibung

[0001] Ziel der Erfindung ist die katalytische Reduktion der Stickoxide bei Dieselmotoren unter die geforderten Grenzwerte in einem kombinierten Verfahren mit neuartigen Redoxspinellen, katalytischen Homogenkatalysatoren, den Verbrennungsbeschleunigern, die chemisch aus den Olefinen in Additionsreaktionen gebildet werden und einer Vorrichtung und Verfahren, welches ähnlich dem Dreiwege-Katalysators des Benzinmotors ausgeführt ist.

[0002] Dieselmotoren haben einen hohen Wirkungsgrad. Sie sind unverzichtbar bei der Reduzierung des CO₂-Ausstoßes für die Motoren. Das liegt an dem Verbrennungsverfahren mit dem hohen Verdichtungsdruck. Dieselmotoren arbeiten im Gegensatz zu Benzinmotoren nicht im gas- und dampfförmigen Zustand des Verbrennungsgemisches, sondern mit feinen Tropfen im Luftüberschuß. Deshalb ist das Abgasreinigungssystem nicht, wie beim Benzinmotor, mit dem Lambda-1-System und einer reinen heterogenen Katalyse der beiden Stufen

- Redoxkatalyse der Reduzierung von Stickoxiden mit den unverbrannten Gasbestandteilen der Verbrennung und
- anschließende Verbrennungsluftzufuhr und Oxidation der unverbrannten Bestandteile am Platin-katalysator

möglich. Der Dieselmotor verbrennt mit einem höheren Lambda, d. h. Luftüberschuß und verdampft nicht den Treibstoff, sondern versprüht ihn zu kleinen Tropfen mit hohem Druck. Der Luftüberschuß beträgt dabei mindestens 30%. Der Verbrennungsvorgang ist dabei die zunehmend schnellere Verbrennung dieser Tropfen zu winzigen Koksteilchen. Diese leuchten dann viel stärker als die verbrennenden Tropfen und man nennt den Endzustand der Verbrennung bei dem Dieselmotor mit den leuchtenden Koksteilchen, das "Eigenleuchten", gut zu sehen in dem Glasmotor bei Prof. Leipertz in Tennenlohe bei Erlangen.

[0003] Diese Koksteilchen verbrennen nur solange in dem Verbrennungsgemisch bis die Temperatur durch die Expansion für die Verbrennung zu niedrig geworden ist. Sie sind verantwortlich für die Partikelemissionen der Dieselmotoren. Diese unverbrannten Anteile des Verbrennungsgases der Dieselmotoren sind aber auch die Ursache, dass das Abgas nicht vollständig in ein Gas umgewandelt wird. Dadurch sind Heterogenkatalysatoren auch nicht in der Lage, diese unverbrannten Anteile nachzuoxidieren. Das ist die Ursache der Entwicklung und des Einbaus von Rußfilter.

[0004] Eine Stickoxidreduktion durch einen Heterogenkatalysator, also eine Reaktionswabenkatalysatoreinheit, hat dabei 2 Hinderungsgründe:

- der Luftüberschuß, der die unverbrannten Gasanteile mit den Stickoxiden reagieren lässt wie bei dem Benzinmotor und
- die Partikel, die einer Reaktion an einer Wabe unzugänglich sind.

[0005] Damit schien die Verminderung der Stickoxide bei dem Dieselmotor unmöglich zu sein durch Katalysatoren. Man hat nur Leistungs- und Verbrennungsveränderungen im Zusammenwirken mit dem Filter als Lösung gesehen. Das SCR-Verfahren, die Zusätze von Harnstoff zu dem Verbrennungsgemisch erwies sich im Gegensatz zu dem Kraftwerk mit konstanten Verbrennungsbedingungen in dem Motor den unterschiedlichen Verbrennungsverhältnissen als nur bedingt geeignet. Außerhalb der optimalen Verbrennungsbedingungen bilden sich Nebenprodukte, die nachteilig für den dauerhaften Betrieb dieser Technik sind.

[0006] Überraschenderweise wurden nun 2 katalytische Verbrennungssysteme für den Dieselmotor gefunden, die das Problem in der gleichen Weise lösen, wie bei dem Benzinmotor durch

1. Verbrennungsbeschleuniger mit der vollständigen Verbrennung des eingespritzten Dieseltropfens auch bei der Abkühlung durch die Expansion und
2. Selektive Mischkristalle (Spinelle) aus Metalloxiden, die mit seltenen Erden vollständig zu Spinellen reagiert sind und durch Umkristallisation extrem große Oberflächen besitzen, die selektiv die Stickoxide zu Stickstoff reduzieren ohne den Restsauerstoff zu beeinflussen.

[0007] Die überraschende Erfindung liegt in der Erkenntnis, dass die Aktivierungsenergie der Sauerstoffspaltung von O₂ zu 2O, also Voraussetzung für die Oxidationsreaktion, deutlich höher liegt als die Reduktion des N₂O, NO und NO₂ zu N₂ mit Abgabe des Sauerstoffs an diese besonderen Mischkristalle bzw. Spinelle. Dieses wurde in Versuchsreihen von dem Erfinder bei BASF detailliert gefunden und dokumentiert. Die Grundlage für diese Erfindung war die Bildung von LaCeCoO₃ mit Überschüssen an den Seltenen Erden, um jede Zersetzung durch überschüssige Kobaltatome des gebildeten Spinells zu unterbinden.

[0008] Durch diese Grundlagen ergibt sich nun das überraschende erfinderische System des Dreiwegekatalysators für Dieselmotoren, bestehend aus:

1. Reaktor zur Bildung von Verbrennungsbeschleuniger zur Überführung des verbrannten Abgases in reines Gas ohne Kokspartikel
2. Reaktionswabe zur selektiven Reduktion der Stickoxide im Abgas durch die Spinellwabe und Aktivierung dieser Wabe mit den Resten an CO in dem Abgas und

3. Nachverbrennungswabe mit Zudosierung von Luft aus dem Turbolader, bestehend aus einer Wabe wie 2., jedoch weiteren Oxidationszusätzen.

[0009] Dieses System wird nun in den weiteren Ausführungen der Erfindung im Verfahren, der Vorrichtung und den Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0010] Dazu werden die Elemente des Diesel-Dreiwege-Katalysators näher erläutert:

1. Der Reaktor zur Erzeugung des Verbrennungsbeschleunigers besteht aus ein oder mehreren Reaktorelementen in dem Dieseldkraftstofffilter mit einem Gewicht von jeweils 0,2 kg Metallgeflecht, welches gebildet wird durch einen 29 m langen, ohne Bruchstelle hergestellten Drehspan aus einem Metallkörper mit der Zusammensetzung von 60% Zinn, 34% Kupfer, 5% Silber, 0,9% LanthanCerCobaltit und 0,1% Gold. Dieser Drehspan wird dann gefaltet und verdreht zu einem kompakten 115 mm langen Reaktorkörper, dessen 6 mm breiten Metallbänder sich nur punktmäßig berühren, den Durchfluss von Treibstoff optimal gewährleisten und auch nach der Stoffabgabe bei der Bildung der Metallorganika über 300.000 km nicht die Struktur auflösen. Je nach Außentemperaturen wurden auch 400.000 km ohne Bruch der Struktur gemessen. Je 100.000 km wurden Gewichtsabnahmen durch die Bildung von Metallorganika zwischen 10 und 15% gemessen.

2. Die Katalysatorwabe aus $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$ mit 5% Überschuss an Cer und Lanthan bildet bei der Kalzinierung ein Mischkristall mit relativ kleiner Oberfläche. Nach Auflösung dieses Mischkristalles, gebildet aus den Azetaten oder Nitraten, reagieren diese Stoffe zu einem Spinell. Dieser Spinell wird anschließend in Oxalsäure aufgelöst und wieder kalziniert und der Vorgang solange wiederholt bis die Oberfläche ausreichend groß ist, also einem Kristallfadendurchmesser von weniger als 0,000001 m entspricht. Dieser Spinell reagiert so. Es wird anschließend auf eine Metallwabe aufgebracht oder eine Keramikwabe wird mit Metall so beschichtet, dass ein wärmeleitender Kontakt zu dem Katalysator entsteht. Dieser Katalysator ist dann der Redoxkatalysator mit der selektiven Aufnahme des Sauerstoffs der Stickoxide mit der selektiven Reduktion durch das CO des Abgases.

3. Es wurde gefunden, dass die VOC-Wabe unter Verwendung der Elemente von 2. viel länger lebt und viel widerstandsfähiger gegen Überhitzung ist als mit der Beschichtung allein mit den Edelmetallen. Deshalb soll erfindungsgemäß bei dem Dreiwegekatalysator für Dieselmotoren nach der Sekundärlufteinblasung aus dem Turbolader nicht der reine Edelmetall-VOC-Katalysator verwendet werden, sondern zumindest größtenteils diese Stoffe für die Nachoxidation verwendet werden.

den. Ein Nachlassen der Oxidationskraft und der Ansprungtemperatur dieses Katalysators im Temperaturbereich bis 1150°C wurde nicht festgestellt.

[0011] Damit ergibt sich für die erfinderische Vorrichtung folgende Anordnung des Diesel-Dreiwegekatalysators:

- Anordnung der Verbrennungsreaktoreinheit 1. in dem Treibstofffilter und Austausch des Filters unter Rücknahme der Reaktoreinheit zur Wiederverwendung bei der Herstellung der neuen Einheiten
- Anordnung der Redoxwabe 2. in dem Abgassystem des Dieselmotors als erster Katalysator vor der Lufteinblasung
- Anordnung der Lufteinblasung aus dem Turbolader nach dem Redoxkatalysators 2. und
- Anordnung der VOC-Wabe 3. nach der Lufteinblasung und Homogenisierung der Lufteinblasung.

[0012] Das nachfolgende Ausführungsbeispiel für das Verfahren einer Dreiwegekatalysatoreinheit für einen 1,2 Liter Dieselmotor soll die Erfindung näher erläutern:

Der Dieselfilter für einen Motor von 1,2 Liter hat einen Filterinnendurchmesser von 40 mm. In diesen wird eine Verbrennungsbeschleunigereinheit aus 29 m Metallbandlänge von 6 mm und 200 g Gewicht aus Zinn, Kupfer, Silber, Spinell und Gold eingebracht und damit der Filter zu einem Reaktor für die Verbrennungsbeschleunigung und vollständige Verhinderung von Rußpartikel in dem Abgas umgestaltet. Die Lebensdauer des Filters wird mit 100.000 km angesetzt und das Reaktorelement hat in dieser Zeit 30 g von der Substanz verloren durch die Bildung von Metallorganika aus der Reaktion mit den Olefinen in einer Additionsreaktion Olefin + Zinn/Silber = Metall-Alkan mit seitlich angelagerten Silber und Zinn.

[0013] Dieser Brennstoff verbrennt, wie man es bei den Verbrennungsbeschleunigerzusätzen in der Miliartertechnik auch sieht, vollständig und schneller, wobei man durch die schnellere und gleichmäßigere Verbrennung den Einspritzzeitpunkt auf später stellen kann und damit auch die Stickoxide vermindert. Das Ansprungsverhalten wird besser und das Nageln des Dieselmotors verschwindet über die gesamte Lebensdauer des Motors.

[0014] Dem Auspuff des Motors wird nun ein Dreiwegekatalysator vorgeschaltet, in dem als erste Wabe eine Edelstahlstruktur, beschichtet mit dem Spinell, entsprechend der Zusammensetzung von 2. angeordnet ist. Die Temperaturfestigkeit dieser Beschichtung ist bis 1150°C gemessen worden. Durch die spätere Einspritzung des Motors ist die Beschichtung in der Lage, sich in der selektiven Sauerstoffadsorption immer wieder zu regenerieren. Die Wabe hat bei-

spielsweise einen Durchmesser von 80 mm und eine Länge von 120 mm.

[0015] Nach diesem selektiven Reduktionskatalysator ist eine tangentiale Lufteinblasung so angeordnet, dass sich der Wirbel nicht an der Wand, sondern in der Mitte bildet. Die Luftmenge ist nur 1–2% der Abgasmenge. Dementsprechend ist die Temperaturabsenkung nur 5%. Das Element ist mit einer Isolationschicht versehen, um die Reaktionsaktivität zu erhalten.

[0016] Nach der Lufteinblasung ist die Oxidationswabe 3. angeordnet. Sie soll erfinderisch nicht nur aus der traditionellen Oxidationswabe bestehen, sondern die neuen chemischen Elemente des Lanthan-Cer-Cobaltits enthalten.

[0017] Aus den Tests dieser erfinderischen Anordnung ergeben sich auch Vorteile für den Benzinmotor, wenn man dort die Elemente 1. und 3. mit einsetzt. Das soll erfinderisch ebenfalls geschützt werden.

[0018] Das Ausführungsbeispiel der erfinderischen Vorrichtung bezieht sich auf die Anordnung für einen 1,6 Liter Dieselmotor. In einem Filter mit Innendurchmesser von 40 mm und einer Länge von 120 mm des Filterelementes wird ein Reaktionselement eines Verbrennungsbeschleunigers von 40 mm Durchmesser und 115 mm Länge eingebracht und durch ein Feder, die in dem Filter verankert ist, stoßsicher gehalten.

[0019] In dem Auspuff mit einem Durchmesser von 120 mm wird eine spinellbeschichtete Strukturwabe von 115 mm eingebracht, die umwickelt ist mit einer rüttelsicheren Edelstahlgitterstruktur. Der Einspritzzeitpunkt wird um 3° auf später eingestellt.

[0020] Der Abstand zwischen der ersten Wabe und der 2. Wabe ist 120 mm. Die Sekundärluftzufuhr ist in der Mitte zwischen den Waben und ragt 30 mm in den Innenraum. Die Einheit ist mit einer Aluminiumoxidisolation von 10 mm Dicke umwickelt und mit einer Abdeckung gesichert.

[0021] Die 2. Wabe in 120 mm Entfernung hat einen Durchmesser von 115 mm und ist mit einer Edelstahlgitterstruktur gehalten. Die Einheit ist auch hier wärmeisoliert mit 10 mm Dicke an Aluminiumoxidfaser. Die Wabe hat als Dotierungselemente den Spinell und Zusätze an Edelmetallen und Metalloxiden.

die Regeneration von un- oder teilverbrannten Komponenten des Abgases von Motoren bewerkstelligt.

2. Dreiwegekatalysatoreinheit für Dieselmotoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Abgas der Motoren durch Einbau einer Verbrennungsbeschleunigereinheit von den Rußpartikeln befreit wird, wodurch eine heterogenkatalytische Entstickung des Abgases überhaupt erst möglich wird.

3. Dreiwegekatalysatoreinheit für Dieselmotoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Elemente dieser Einheit auch für den Dreiwegekatalysator des Benzinmotors benutzt werden.

Es folgen keine Zeichnungen

Patentansprüche

1. Dreiwegekatalysatoreinheit für Dieselmotoren, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Redoxwabe aus dem Spinell von Metallen und Seltenen Erden die selektive Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff und